## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Noboru FURUKAWA and Masahiko KAWASE

Serial No.: Currently unknown

Filing Date: Concurrently herewith

For: METHOD OF MANUFACTURING CHIP-TYPE

CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

## TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop PATENT APPLICATION Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of each of Japanese Patent Application No. **2002-290286** filed **October 2, 2002**, from which priority is claimed under 35 U.S.C. 119 and Rule 55b. Acknowledgement of the priority document is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

Date: August 5, 2003

Attorneys for Applicant(s)

Joseph R. Keating

Registration No. 37,368

Christopher A. Bennett Registration No. 46,710

KEATING & BENNETT LLP 10400 Eaton Place, Suite 312 Fairfax, VA 22030

Telephone: (703) 385-5200

## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-290286

[ ST.10/C ]:

[JP2002-290286]

出 願 人 Applicant(s):

株式会社村田製作所

2003年 6月23日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



## 特2002-290286

【書類名】 特許願

【整理番号】 30-0434

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01C 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田

製作所内

【氏名】 古川 昇

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田

製作所内

【氏名】 川瀬 政彦

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【電話番号】 075-955-6731

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005304

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】

チップ型セラミック電子部品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックグリーンシートを準備する工程と、

前記セラミックグリーンシートの切断予定位置を含む領域に無機物を塗布する 工程と、

前記セラミックグリーンシートを所定枚数積層して、セラミック積層体を作製する工程と、

前記セラミック積層体を切断予定位置でチップ状に切断し、焼成してセラミック焼結体を得る工程と、

前記セラミック焼結体の両端部に外部電極を形成する工程と、

を備えるチップ型セラミック電子部品の製造方法であって、

前記無機物は、前記セラミックグリーンシートに含まれるセラミック材料と、 前記セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料と、を含むことを特徴とするチップ型セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面実装用のチップ型セラミック電子部品の製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

チップ型セラミック電子部品の外部電極に電解メッキを施す場合、セラミック焼結体の露出面が腐食、溶解して、特性変化を生じるという問題がある。このため、電解メッキ時には、あらかじめセラミック焼結体表面にガラス層などの絶縁層を形成しておき、セラミック焼結体の腐食を防止するということが行われている。

[0003]

図6は、従来のチップ型セラミック電子部品(チップ型サーミスタ)を示す断面図である。図6に示すように、チップ型サーミスタ11は、セラミック焼結体

12と、セラミック焼結体12の両端部を除く外表面近傍に形成されたガラス拡 散層13と、セラミック焼結体12の両端部に形成された外部電極14と、から なる。外部電極14は、Agを焼き付けてなる下地電極層14aと、その上に形 成されたNi, Snの2層からなるメッキ層14bとからなる。(例えば、特許 文献1参照。)

セラミック焼結体12は、複数のセラミックグリーンシートを積層、圧着してなるセラミック積層体を焼成することにより得られる。具体的には、図7に示すように、主面両端部にガラスペースト15が塗布されたセラミックグリーンシート16aを所定枚数積層し、その上下に、主面全体にガラスペースト15が塗布されたセラミックグリーンシート16bを重ねて圧着することにより、セラミック積層体を作製している。

[0004]

このセラミック積層体を焼成することにより、ガラスペースト15に含まれるガラス成分がセラミック焼結体12の外表面近傍に拡散し、ガラス拡散層13が形成される。

[0005]

【特許文献1】

特開2000-124007号公報(全頁、全図)

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記セラミック積層体を高温で焼成すると、ガラスペーストのガラス成分がセラミック焼結体の外表面付近に拡散しすぎるおそれがある。すると、図8に示すように、セラミック焼結体12内部のガラスペーストが塗布されていた部分に空洞17が生じる。この結果、外部電極14に電解メッキを施したとき、メッキ液が空洞17からセラミック焼結体12内部に浸入し、セラミック焼結体12が腐食してしまうという問題があった。

[0007]

本発明は、セラミック焼結体表面に形成された高比抵抗無機物の拡散層の空洞化を抑え、セラミック焼結体の腐食を防止することができる、チップ型セラミッ

ク電子部品の製造方法を提供することを目的とする。

[0008]

## 【課題を解決するための手段】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法は、セラミックグリーンシートを準備する工程と、セラミックグリーンシートの切断予定位置を含む領域に無機物を塗布する工程と、セラミックグリーンシートを所定枚数積層して、セラミック積層体を作製する工程と、セラミック積層体を切断予定位置でチップ状に切断し、焼成してセラミック焼結体を得る工程と、セラミック焼結体の両端部に外部電極を形成する工程と、を備えるチップ型セラミック電子部品の製造方法であって、無機物は、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック材料と、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料と、を含むことを特徴とする。

[0009]

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法を図1~図5に基づいて説明する。

#### [0010]

まず、セラミック粉末に、有機バインダ、分散剤、表面活性剤、消泡剤、溶剤などを所定量加え、セラミックスラリーを作製する。セラミック粉末としては、用途に応じて様々なものを用いることができる。例えば、チップ型サーミスタを製造する場合は、セラミック粉末として、Mn, Ni, Co, Fe, Cuから選ばれる2種類以上の金属酸化物を用いることができる。次に、ドクターブレード法などの公知の方法により、セラミックスラリーをシート状に成形し、セラミックグリーンシートを作製する。

### [0011]

次に、図1(A)、図1(B)に示すように、セラミックグリーンシート1a, 1bの切断予定位置(図中点線2)を含む領域に、無機物ペースト3を塗布する。セラミックグリーンシート1aの一方主面には、切断後のセラミックグリーンシート1aの端面に無機物ペースト3が現れるように、無機物ペースト3が塗布されている。一方、セラミックグリーンシート1bの一方主面には、全面に無

機物ペースト3が塗布されている。

### [0012]

無機物ペースト3は、セラミックグリーンシート1に含まれるセラミック材料と、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料と、を含む。例えば、セラミック材料として、Mn, Ni, Co, Fe, Cuから選ばれる2種類以上の金属酸化物を用いた場合、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料としては、A1, Si, Znなどの金属酸化物や、ガラスを用いることができる。特に、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料としてガラスを用いた場合、焼成時に無機物ペースト3がセラミック焼結体外表面に適度に拡散するので好ましい。

#### [0013]

また、無機物ペースト3に含まれる無機材料の合計を100重量%としたとき、セラミックグリーンシート1に含まれるセラミック材料は5~50重量%、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料は50~95重量%の割合で含まれることが好ましい。この範囲において、電解メッキ時におけるセラミック焼結体の腐食を効果的に防止することができる。

#### [0014]

次に、図2(A)に示すように、セラミックグリーンシート1a, 1bを積層する。このとき、セラミックグリーンシート1bは、無機物ペースト3が塗布された主面が内側に向くようにして、最も外側に配置される。

## [0015]

次に、得られたセラミック積層体を切断予定位置でチップ状に切断することにより、図2(B)に示すように、内部に無機物ペースト3の層を有するチップ体4が複数得られる。

#### [0016]

次に、チップ体4を焼成することにより、図3に示すように、外表面近傍に無機物の拡散層5が形成されたセラミック焼結体6が得られる。このとき、拡散層5に含まれるセラミック材料と、セラミック焼結体6に含まれるセラミック材料とが共材として機能するため、拡散層5とセラミック焼結体6との接合性が保たれる。これにより、拡散層部分に空洞が生じるのを防止することができる。

## [0017]

次に、図4に示すように、セラミック焼結体6の両端部に外部電極7を形成することにより、チップ型セラミック電子部品8が得られる。図5は、図4中のAーA線に沿った断面図である。図5に示すように、外部電極7は、下地電極層7aとメッキ層7bとからなる。下地電極層7aは、例えば、Agからなる電極ペーストをセラミック焼結体6の両端部に塗布し、焼き付けることにより形成される。メッキ層7bは、例えば、電解メッキ法により、下地電極層7a上にNi,Snの2層の金属層を付着させることにより形成される。

#### [0018]

このようにして得られたチップ型セラミック電子部品においては、電解メッキ時に拡散層5がメッキ液の浸入を妨げるため、セラミック焼結体の腐食を防止することができる。したがって、安定した電気的特性を有し、機械的強度に優れたチップ型セラミック電子部品を得ることができる。

## [0019]

なお、本実施形態におけるチップ型セラミック電子部品は、内部電極を有していいない。しかし、主面上に電極ペーストが塗布されたセラミックグリーンシートを積層し、セラミックグリーンシート、電極ペースト、および無機物ペーストを一体焼成することにより、内部電極を有するセラミック焼結体を作製し、これを用いてチップ型セラミック電子部品を構成してもかまわない。

## [0020]

## 【実施例】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法により、以下のようにしてチップ型サーミスタを作製し、その特性を評価した。

## [0021]

まず、 $Mn_3O_4$ , NiO,  $Co_3O_4$ , CuOの金属酸化物粉末を準備し、各粉末を所定の割合で混合した。次に、この混合粉末に、有機バインダ、分散剤、および溶剤を所定量加えて混合し、セラミックスラリーを作製した。次に、このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート状に成形し、セラミックグリーンシートを作製した。

## [0022]

次に、上記セラミックグリーンシートに塗布される無機物ペーストを数種類作 製した。

まず、無機物ペーストに含まれる無機物粉末として、上記セラミックグリーンシートを作製するのに用いられた $\mathrm{Mn_3O_4}$ ,  $\mathrm{NiO,\ Co_3O_4}$ ,  $\mathrm{CuO}$ の金属酸化物粉末に加え、ホウケイ酸系ガラス粉末、および $\mathrm{Al_2O_3}$ 粉末を準備した。

## [0023]

次に、 $Mn_3O_4$ , NiO,  $Co_3O_4$ , CuOの金属酸化物粉末を、上記セラミックグリーンシートを作製したときと同じ割合で混合した。この混合粉末に、有機バインダ、分散剤、および溶剤を加えて無機物ペーストを作製した。この無機物ペーストをアルミナ基板上に塗布し、これを1100℃で焼き付けた後、得られた厚膜の比抵抗を測定したところ、約 $30\Omega$ ・c mであった。

## [0024]

次に、 $Mn_3O_4$ , NiO,  $Co_3O_4$ , CuOの金属酸化物粉末を、上記セラミックグリーンシートを作製したときと同じ割合で混合した。次に、この混合粉末を50重量%、ホウケイ酸系ガラス粉末を50重量%の割合で混合し、さらに、有機バインダ、分散剤、および溶剤を加えて無機物ペーストを作製し、これを試料 1 とした。試料 1 の無機物ペーストをアルミナ基板上に塗布し、これを100 0 ℃で焼き付けた後、得られた厚膜の比抵抗を測定したところ、約5000  $\Omega$  · c mであった。

## [0025]

次に、 $Mn_3O_4$ , NiO,  $Co_3O_4$ の金属酸化物粉末を95重量%、 $A1_2O_3$ 粉末を5重量%の割合で混合し、さらに、有機バインダ、分散剤、および溶剤を加えて無機物ペーストを作製し、これを試料 2 とした。なお、試料 2 の無機物ペーストをアルミナ基板上に塗布し、これを1200で焼き付けた後、得られた厚膜の比抵抗を測定したところ、約 $570\Omega$ ・c mであった。

## [0026]

次に、ホウケイ酸系ガラス粉末に、有機バインダ、分散剤、および溶剤を加えて無機物ペーストを作製し、これを試料3とした。なお、試料3の無機物ペース

トをアルミナ基板上に塗布し、これを900で焼き付けた後、得られた厚膜の 比抵抗を測定したところ、約 $10^6 \Omega \cdot c$  mであった。

[0027]

また、 $A1_2O_3$ 粉末に、有機バインダ、分散剤、および溶剤を加えて無機物ペーストを作製し、この無機物ペーストをアルミナ基板上に塗布し、これを1300℃で焼き付けたあと、得られた厚膜の比抵抗を測定したところ、約 $10^9\Omega$ ・c mであった。

[0028]

以上のようにして得られた試料1~3の無機物ペーストを、図2(A)に示した要領で、それぞれ上記セラミックグリーンシート上に塗布し、無機物ペーストが塗布されたセラミックグリーンシートを複数枚積層して、3つのセラミック積層体を作製した。なお、各セラミック積層体を作製する際の条件は同じである。

[0029]

次に、各セラミック積層体を切断予定位置で切断し、1100℃で2時間焼成した。これにより、外表面に無機物が拡散したセラミック焼結体を作製した。次に、各セラミック焼結体の両端部にAgペーストを焼き付けて下地電極層を形成し、さらに、電解メッキによりNi,Snの2層からなるメッキ層を形成し、外部電極を形成した。なお、各セラミック焼結体を作製する際の条件、外部電極を形成する際の条件は同じである。

[0030]

このように試料1~3の無機物ペーストを用いて作製されたチップ型サーミスタを、それぞれ実施例1、実施例2、比較例とした。一方、3つのチップ型サーミスタとは別に、セラミックグリーンシート上に無機物ペーストを塗布しないことを除き、その他は同じ条件でチップ型サーミスタを作製した。これを参考例とした。

[0031]

次に、実施例 1、実施例 2、比較例、参考例のチップ型サーミスタについて、ライフ放置試験および抗折強度 (N) の測定を行った。なお、ライフ放置試験では、60  $\mathbb{C}$   $\cdot$  95 %  $\mathbb{R}$   $\mathbb{H}$  、または-40  $\mathbb{C}$   $\sim$  125  $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$  の冷熱サイクルで、それぞ

れ1000時間放置したときの抵抗値を測定し、それぞれ25℃における通常状態の抵抗値と比較して抵抗値の変化率を調べた。その結果を表1に示す。

[0032]

## 【表1】

	60℃・95%RH 抵抗値変化率	-40℃⇔125℃ 抵抗値変化率	抗折強度
	(%)	(%)	(N)
実施例1	0. 44	0. 36	54. 1
実施例 2	0. 49	0. 36	54. 0
比較例	0.71	0. 47	52. 6
参考例	1. 81	1. 63	36. 3

## [0033]

表1からわかるように、実施例1,2は比較例に比べて、60 $\mathbb{C}$ ・95%RHにおける抵抗値の変化率が小さく、耐湿性において優れいていることがわかる。また、実施例1,2は比較例に比べて、 $-40\mathbb{C}\sim125\mathbb{C}$ の冷熱サイクルにおける抵抗値の変化率が小さく、耐久性において優れいていることがわかる。さらに、実施例1,2は比較例に比べて、抗折強度において優れいていることがわかる。

#### [0034]

以上の実験結果から、本発明により、無機物の拡散層の空洞化が抑制され、電 界メッキ時のセラミック焼結体の腐食が防止されるという作用が働いていること が容易に推測できる。

[0035]

## 【発明の効果】

本発明では、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック材料と、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料と、を含む無機物をセラミックグリーンシート上に塗布し、このセラミックグリーンシートを積層して焼成する。これにより、セラミック焼結体の外表面に高比抵抗無機物の拡散層が形成されるとともに、拡散層とセラミック焼結体との接合性が良好となって拡散層の空洞化が抑えら

れる。そたがって、電解メッキ時にセラミック焼結体内部にメッキ液が浸入するのを防止することができるため、安定した電気的特性を有し、機械的強度に優れたチップ型セラミック電子部品を作製することができる。

## 【図面の簡単な説明】

### 【図1】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法の一工程を示す概略斜視図である。

## 【図2】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法の一工程を示す概略斜視図である。

## 【図3】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法の一工程を示す概略斜視図である。

### 【図4】

本発明に係るチップ型セラミック電子部品の製造方法の一工程を示す概略斜視図である。

## 【図5】

本発明により得られるチップ型セラミック電子部品の一実施形態を示す概略断面図である。

### 【図6】

従来のチップ型サーミスタを示す断面図である。

### 【図7】

従来のチップ型サーミスタの製造方法の一実施形態を示す概略斜視図である。

### 【図8】

従来のチップ型サーミスタの一部切り欠き斜視図、および従来のチップ型サーミスタの一部拡大断面図である。

#### 【符号の説明】

1 a, 1 b

セラミックグリーンシート

2

切断予定位置

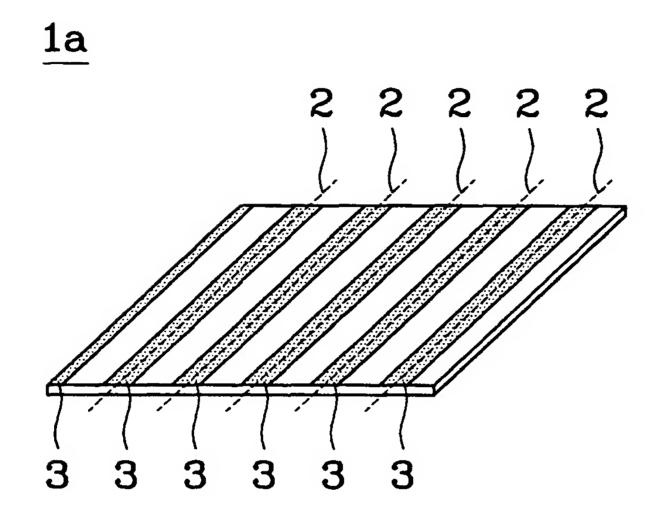
## 特2002-290286

3	無機物ペースト
4	チップ体
5	拡散層
6	セラミック焼結体
7	外部電極
8	チップ型セラミック電子部品

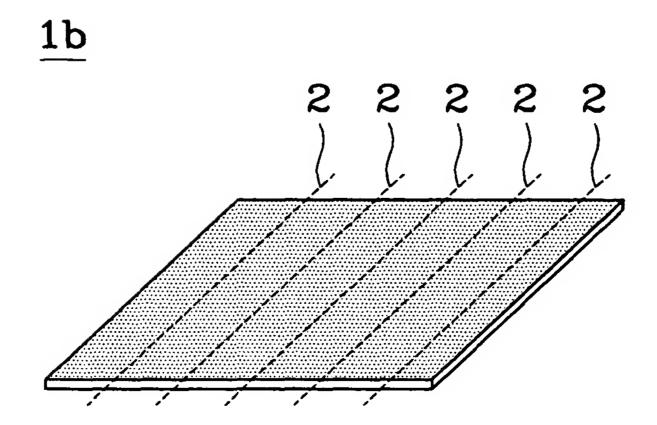
## 【書類名】 図面

【図1】

(A)

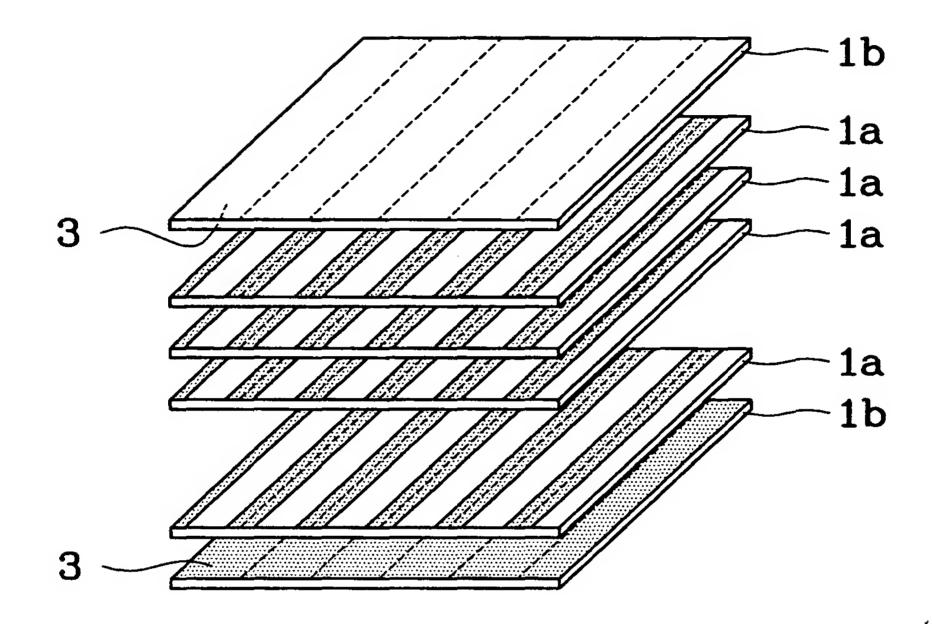


(B)



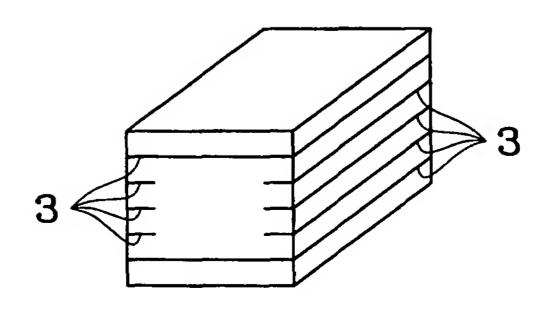
【図2】

(A)



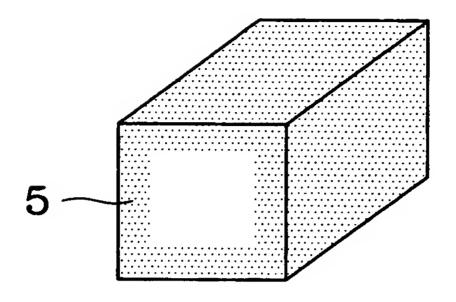
(B)

4

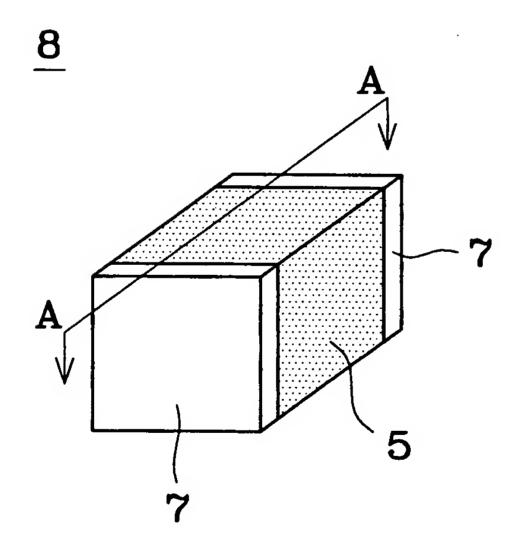


【図3】

6

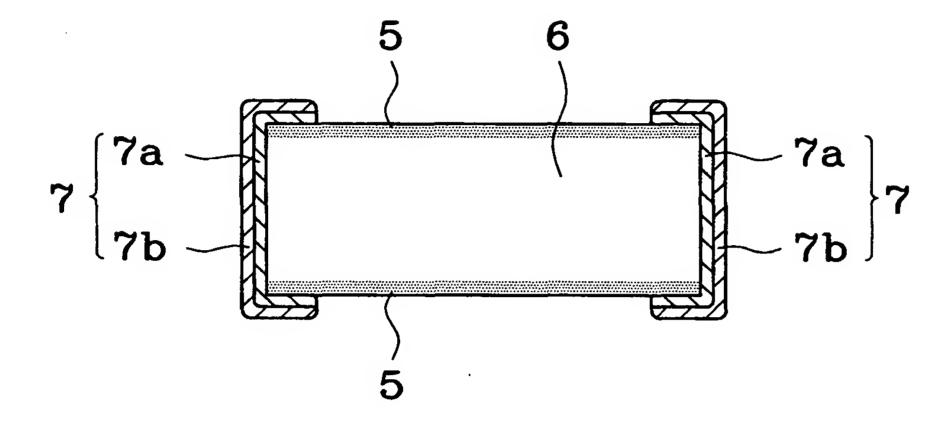


# 【図4】



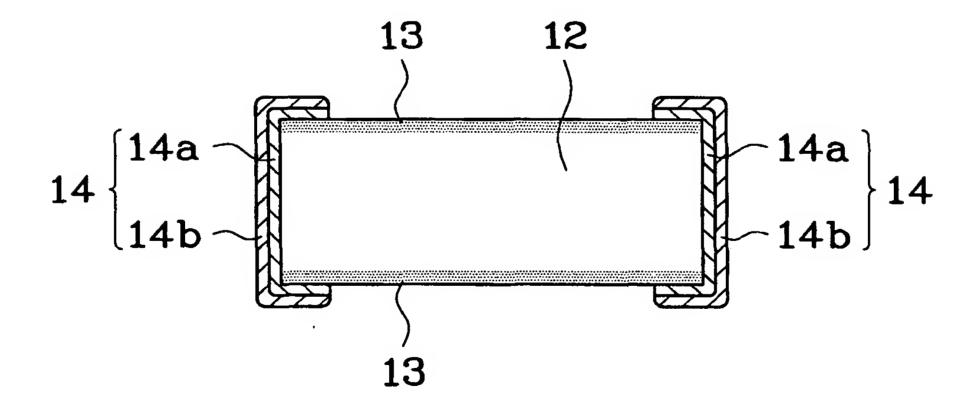
【図5】

8

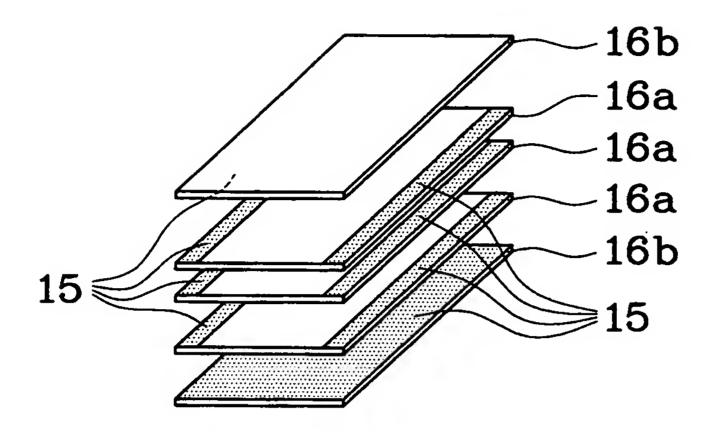


【図6】

11

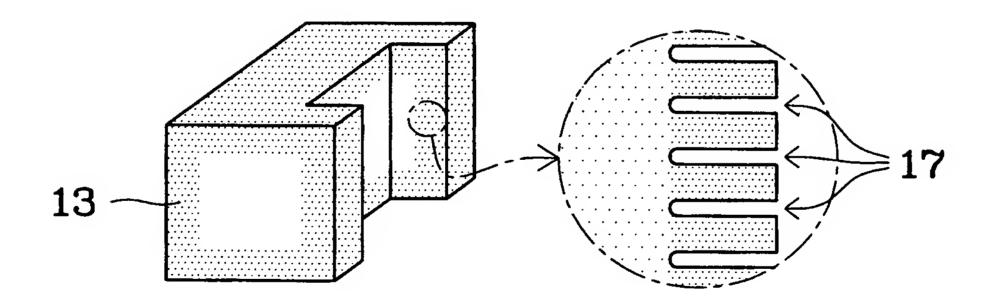


## 【図7】



## 【図8】

# 12



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 安定した電気的特性を有し、かつ、機械的強度に優れたチップ型 セラミック電子部品の製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックグリーンシート1a, 1bの切断予定位置2を含む領域に、セラミックグリーンシートに含まれるセラミック材料と、セラミック材料よりも比抵抗の高い無機材料とを含む無機物ペースト3を塗布し、セラミックグリーンシート1a, 1bを所定枚数積層してセラミック積層体を作製し、セラミック積層体を切断予定位置でチップ状に切断して焼成し、セラミック焼結体の両端部に外部電極を形成する。

【選択図】 図2

## 出願人履歴情報

識別番号

[000006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号

氏 名 株式会社村田製作所